

## BL40XU 高フラックス

### 1. 実験ハッチ 1

BL40XUは、モノクロメーターを使用せずに光源であるヘリカルアンジュレーターからの一次光を2枚の垂直水平ミラーで集光し、フラックスの高いX線の利用を目的としたビームラインである。実験ハッチ1では、昨年度に引き続き、主として非結晶を対象とした時分割実験およびマイクロビーム実験が共同利用実験として実施された。

X線光子相関分光法は、物質の構造揺らぎをマイクロ秒から秒のオーダーで測定でき、近年注目されている手法である。ゴム中にカーボンブラックおよびシリカなどの粒子を充填すると粘弾性特性が向上するが、その粒子に着目した粘弾性挙動が測定されている<sup>[1]</sup>。この実験には、ピンホールによって成型したマイクロビームを用いた小角散乱測定装置が利用されている。

マイクロビームX線を用いた空間的局所領域の構造解析も数多く行われている。生物関係では、光透過に重要な眼球の角膜コラーゲンに着目した研究が行われている<sup>[2]</sup>。さらに、早産の原因のひとつである羊膜の破裂に関するコラーゲン構造に関する分析も行われている<sup>[3]</sup>。また、米粒の局所構造解析も行われており、澱粉結晶構造を決定する要素について重要な知見が得られている<sup>[4]</sup>。産業利用に関しては、2007A期に行われた毛髪研修会を通して特に化粧品業界を中心にマイクロビームX線を用いた構造解析の利用者が増えつつある。もちろんそれだけに留まらず、食品や高分子などの産業利用に関しても広がりが見られる。高分子材料に関しては、ブロック共重合体の多様な高次構造の構造解析が行われている<sup>[5]</sup>。

### 2. 実験ハッチ 2

BL40XU実験ハッチ2では所内スタッフによるJST/CREST支援を受けた研究（反応現象のX線ピンポイント構造計測：研究代表者 高田昌樹主席研究員）が行われている。

本研究は、シングルバンチを利用したピコ秒時間分解能での時間分解測定および、サブミクロンサイズの集光X線を利用した微小領域計測を可能にするピンポイント構造計測装置の開発を行い、構造や反応プロセスの計測を通じて新原理・新現象を探索することを目的としている。

研究対象としてDVD相変化記録媒体の代表的な材料である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ を選び、ナノ秒時間スケールで起こる消去プロセスに対応するアモルファス-結晶相変化過程のリアルタイム観察を行ってきた。前年度までに測定試料位置をワンショットごとに回転移動させて、常

に新しい試料が測定位置に現れるようにできる回転試料ステージ(図1)を開発し、相変化中の物質をナノ秒から数十ピコ秒の時間分解能で構造計測できるようにした。

今年度は詳細な結晶化過程の議論を行うため、ポンプ・プローブ法の繰り返し周期をこれまでの1 Hzから5 Hzに高速化し、1バンチ当たりの蓄積電流が多い運転モード(1/7-filling+5bunches)を利用して効率的な測定を行った。また、X線測定と光学反射率測定を同時に計測できるシステムを構築し、結晶構造と電子構造の変化を対応付けた議論を可能にした<sup>[6]</sup>。

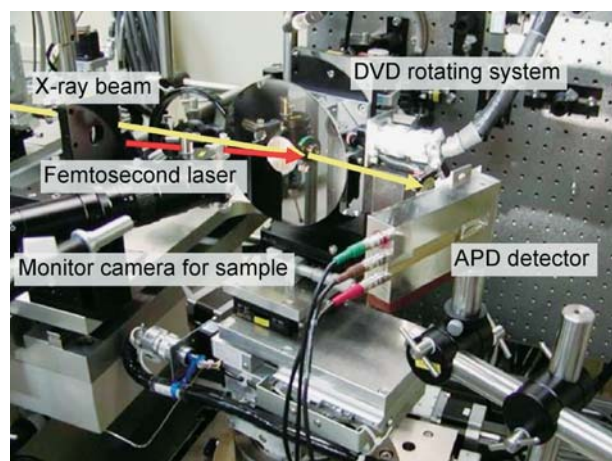


図1 回転試料ステージ

高速フォトダイオードによる時間変化測定法によるブラッグピーク強度と可視光反射率の時間変化を図2に示す。光学反射率もX線回折強度と同時に測定することにより、パルスレーザーが照射されてから約100ナノ秒後に急激に結晶化が進み、300ナノ秒後にはほぼ結晶化が完了している様子がわかる。このことはレーザーによる光記録とナノレベルでの物質の構造変化が同じ時間スケールで起こって

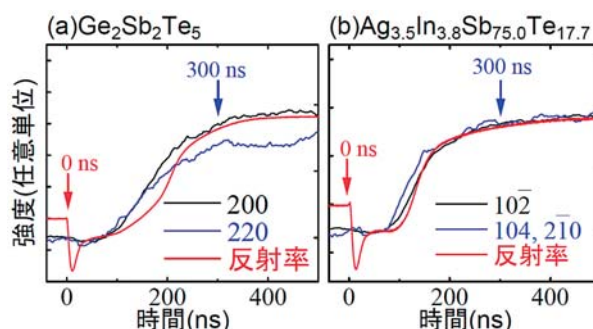


図2 ブラッグピーク強度と可視光反射率の時間変化

いることを示している。

図3はポンプ・プローブ法によって測定した粉末パターンプロファイルと回折ピーク幅の時間変化をプロットしたものである。それぞれのブラッグピーク強度が時間と共に増加し、その際に安定相⇔準安定相への相転移もないことが分かった。

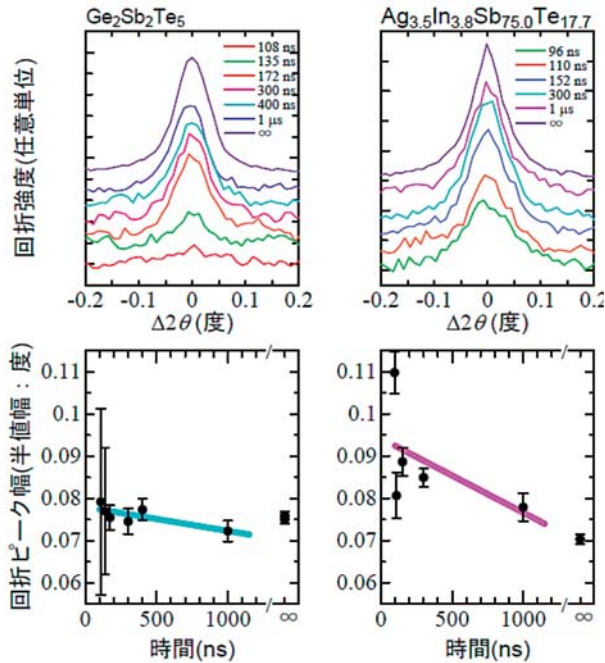


図3 ポンプ・プローブ法によって測定した粉末パターンプロファイル（上段）と回折ピーク幅の時間変化（下段）

回折ピーク幅の時間変化に注目すると $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と $\text{Ag}_{3.5}\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.0}\text{Te}_{17.7}$ で、そのブラッグ反射のピーク幅の時間変化に違いが観測された。その幅は結晶の粒径に関しており、2種類の材料で、「相変化直後」の結晶成長のプロセスの違いがあることが示された。

これらの時間分解測定による構造情報は、より速い、次世代の相変化材料を探索・設計する上で有用な知見を与えるものである。

次年度は、結晶化初期段階の構造を明らかにすることを目標にしている。結晶化初期段階の回折強度変化は非常に微弱なため、高精度な回折強度測定が要求される。それを実現するため、1 kHzの高繰り返し周期を可能にするスピンドルモータを利用した高精度回転試料ステージの開発を行う。また、ディスク試料1枚当たりのX線積算回数を増やすため、ミクロンサイズの集光X線と組み合わせた測定法を確立していく予定である。

参考文献

[1] Y. Shinohara et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **46** (2007) L300-L302.  
 [2] A. Quantock et al.: J. Appl. Cryst., **40** (2007) s335-s340.

[3] C.J. Connon et al.: PLoS One, **2** (2007) e1147 November.  
 [4] A. Kubo et al.: J. Cereal Sci., **48** (2007) 92-97.  
 [5] Y. Matsushitaら : SPring-8利用者情報誌 **12** (2007) 391.  
 [6] Y. Fukuyama et al.: Appl. Phys. Express, **1** (2008) 045001.

利用研究促進部門 バイオ・ソフトマテリアルグループ

太田 昇

利用研究促進部門 構造物性Iグループ

安田 伸広